

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-308688
 (43)Date of publication of application : 30.10.1992

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
 C09K 11/00
 C09K 11/06

(21)Application number : 03-075212
 (22)Date of filing : 08.04.1991

(71)Applicant : PIONEER ELECTRON CORP
 (72)Inventor : IMAI KUNIO
 MAGAI TAKENAO
 WAKIMOTO TAKEO
 SHIROTA YASUHIKO

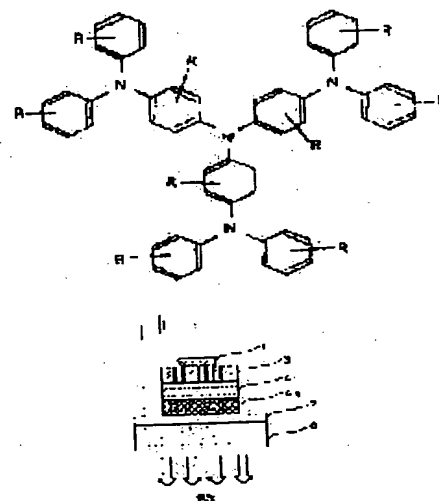
(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a leak current and make stabilization by arranging a mutually laminated electroluminescence(EL) layer and a positive hole transport layer, which consist of organic compounds and are stacked on top of each other, between a cathode and an anode, and arranging a specified substance of second hole transport layer between the hole transport layer and the anode.

CONSTITUTION: An organic EL element is made by arranging an EL layer 3, the first hole transport layer 4, and the second hole transport layer 4a, which consist of organic compounds and are stacked on top of one another, between a cathode 1 and an anode 2.

Hereupon, the second hole transport layer 4a arranged between the first hole transport layer 4 and the anode 2 is made the specified substance shown by a formula. Among the formula, R show, independently, an alkyl group 1-6 in the numbers of hydrogens and carbons, a halogen, a cyano group, a nitro group, a first to third class of amino group, or an aryl group 6-15 in the number of carbons. This way, the occurrence of a leak current is prevented, and it can be made an organic EL element which



BEST AVAILABLE COPY

◆ emits light stably for a long time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

特開平4-308688

(43) 公開日 平成4年(1992)10月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14		8815-3K		
C 0 9 K 11/00		F 6917-4H		
11/06		Z 6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-75212
 (22) 出願日 平成3年(1991)4月8日

(71) 出願人 000005016
 バイオニア株式会社
 東京都目黒区目黒1丁目4番1号
 (72) 発明者 今井 邦男
 埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号
 バイオニア株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 真貝 剛直
 埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号
 バイオニア株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 脇本 健夫
 埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号
 バイオニア株式会社総合研究所内
 (74) 代理人 弁理士 藤村 元彦

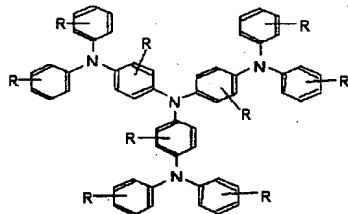
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

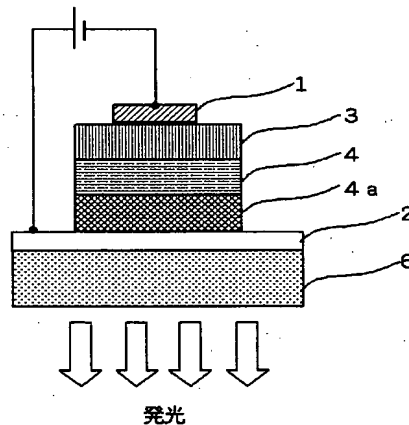
(57) 【要約】

【目的】 リーク電流の発生を防止し長期間安定して発光する有機EL素子を提供する。

【構成】 有機化合物からなり互いに積層されたEL層と正孔輸送層とが陰極及び陽極間に配された有機EL素子であって、正孔輸送層及び陽極間に、下記化学式



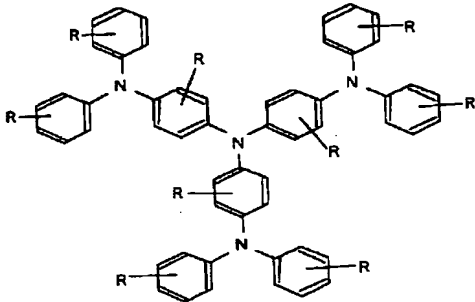
(上記化学式中、Rは独立に、水素、炭素数が1～6のアルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、1～3級のアミノ基又は炭素数が6～15のアリール基を表わす)で示される物質からなる第2正孔輸送層が配されたことを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機化合物からなり互いに積層されたエレクトロルミネッセンス層と正孔輸送層とが陰極及び陽極間に配された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記正孔輸送層及び前記陽極間に、下記化学式1【化1】



(上記化学式1中、Rは独立に、水素、炭素数が1～6のアルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、1～3級のアミノ基又は炭素数が6～15のアリール基を表わす)で示される物質からなる第2正孔輸送層が配されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記陰極及び前記蛍光体層間に有機電子輸送層が配されたことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、電流の注入によって発光する物質のエレクトロルミネッセンス（以下、ELという）を利用して、かかる物質を層状に形成したEL層を備えたEL素子に関し、特にEL層が有機化合物を発光体として構成される有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）に関する。

【0002】

【背景技術】 この種の有機EL素子として、図3に示すように、金属陰極1と透明陽極2との間に、それぞれ有機化合物からなり互いに積層された蛍光体薄膜3（以下、EL層という）及び正孔輸送層4が配された二層構造のものや、図4に示すように、金属陰極1と透明陽極2との間に互いに積層された有機化合物からなる電子輸送層5、EL層3及び正孔輸送層4が配された三層構造のものが知られている。ここで、正孔輸送層4は陽極から正孔を注入させ易くする機能と電子をブロックする機能とを有し、電子輸送層5は陰極から電子を注入させ易くする機能を有している。

【0003】 これら有機EL素子において、透明陽極2の外側にはガラス基板6が配されており、金属陰極1から注入された電子と透明陽極2からEL層3へ注入された正孔との再結合によって励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明陽極2及び

2

ガラス基板6を介して外部に放出される（特開昭59-194393号公報及び特開昭63-295695号公報参照）。

【0004】 しかしながら、上述した構成の従来の有機EL素子は一般に低電圧で発光をなすけれども、単純マトリクス型として素子を形成し、かかる有機EL素子を直流電圧で駆動し続けると、リーク電流が起こり発光すべき部分でない部位が発光したり、素子が破壊されやすくなる。更に高輝度で発光する有機EL素子が望まれている。

【0005】

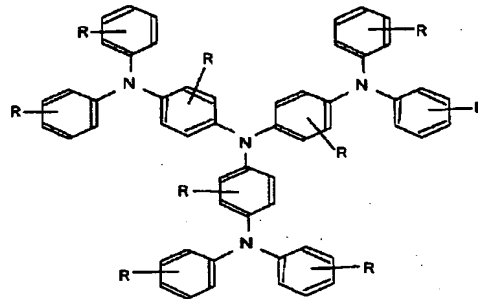
【発明の目的】 本発明は、リーク電流の発生を防止し長期間安定して高輝度にて発光させることができる有機EL素子を提供することを目的とする。

【0006】

【発明の構成】 本発明による有機EL素子は、有機化合物からなり互いに積層されたEL層と正孔輸送層とが陰極及び陽極間に配された有機EL素子であって、前記正孔輸送層及び前記陽極間に、下記化学式1

【0007】

【化1】



(上記化学式1中、Rは独立に、水素、炭素数が1～6のアルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、1～3級のアミノ基又は炭素数が6～15のアリール基を表わす)で示される物質からなる第2正孔輸送層が配されたことを特徴とする。

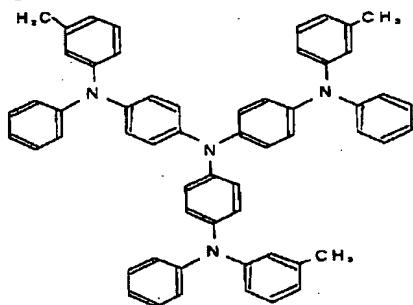
【0008】 以下に本発明を図表を参照しつつ説明する。本発明の有機EL素子は、図1に示すように、一対の金属陰極1と透明陽極2との間にEL層3、第1正孔輸送層4及び第2正孔輸送層4aを薄膜として積層、成膜したものである。また、本発明の有機EL素子は、図2に示すように、一対の金属陰極1と透明陽極2との間に電子輸送層5、EL層3、第1正孔輸送層4及び第2正孔輸送層4aが配された構造でも良い。いずれの場合でも、電極1、2について一方が透明であればよい。例えば陰極1には、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀又は各々の合金等の仕事関数が小さな金属からなり厚さが約100～5000Å程度のものが用い得る。また、例えば陽極2には、インジウムスズ酸化物（以下、IT

0という等の仕事関数の大きな導電性材料からなり厚さが1000~3000Å程度で、又は金で厚さが800~1500Å程度のものが用い得る。なお、金を電極材料として用いた場合には、電極は半透明の状態となる。

【0009】まず、本発明による有機EL素子の第2正孔輸送層4aを形成する上記化学式1で示される電界発光化合物の具体的な例としては、下記の化学式2及び3で示される4, 4', 4"-トリス{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミン(以下、MTDATAという)及び4, 4', 4"-トリス(N,N'-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、TDATAという)がある。

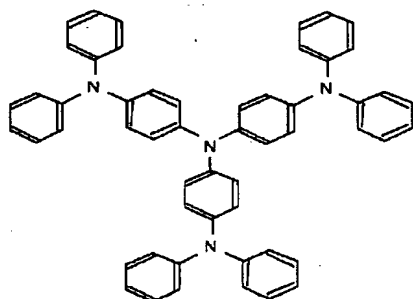
【0010】

【化2】



【0011】

【化3】



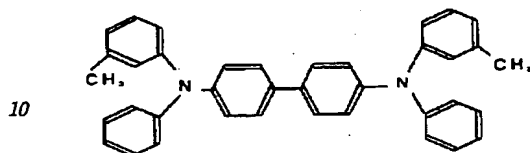
MTDATA及びTDATAは、融点が約203℃以上でガラス転移点が約75℃以上と耐熱性が高い。また、MTDATA及びTDATAは、分子がねじれて立体形状をとるため結晶しにくく遮蔽性が優れ、数か月間室温で放置しても結晶化が起きないので薄膜形成性が優れている。さらに、MTDATA及びTDATAは導電率が 10^{-10} 秒/cmと導電性が良い。よって、これ等MTDATA及びTDATAは、EL層3を形成するのに好ましい。

【0012】つぎに、第1正孔輸送層4には、下記化学式4で示されるN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'

ジアミン(以下、TPDという)が好ましく用いられ、更に下記化学式5ないし15のCTM(Carrier Transporting Materials)として知られる化合物を単独、もしくは混合物として用い得る。

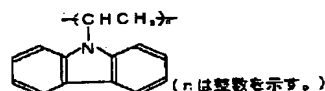
【0013】

【化4】



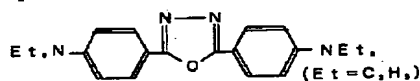
【0014】

【化5】



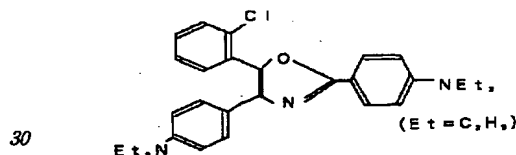
【0015】

【化6】



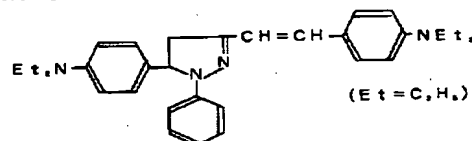
【0016】

【化7】



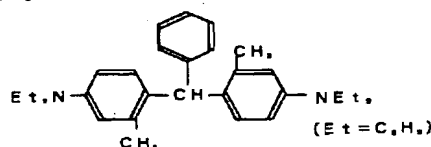
【0017】

【化8】



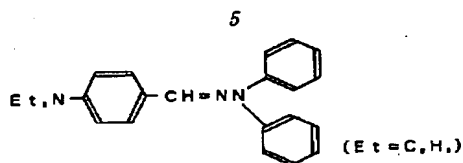
【0018】

【化9】



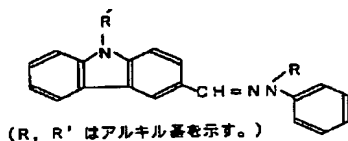
【0019】

【化10】



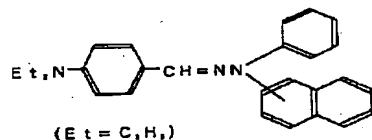
【0020】

【化11】



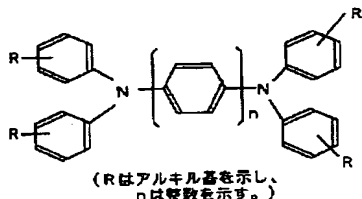
【0021】

【化12】



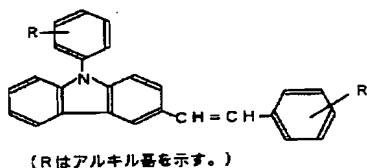
【0022】

【化13】



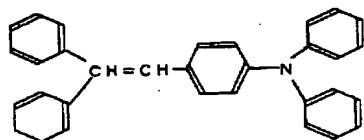
【0023】

【化14】



【0024】

【化15】



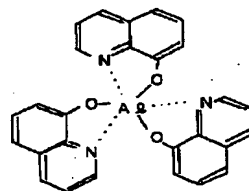
つぎに、本発明による有機EL素子のEL層3を形成する有機蛍光化合物の具体的な例としては、下記の化学式16及び17で示されるA1オキシシキレート（以下、

50

A1q₂という）及びテトラフェニルプタジエン誘導体（以下、TPB誘導体という）等が用いられ得る。

【0025】

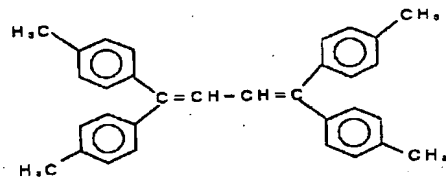
【化16】



10

【0026】

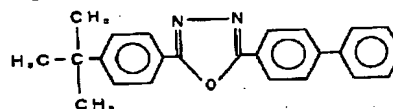
【化17】



20 つぎに、本発明による有機EL素子の電子輸送層5としては、下記の化学式18で示されるBu-PBD[2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(biphenyl)-1,3,4-oxadiazole]が好ましく用いられ、また下記の化学式19ないし28で示される化合物も用いられ得る。

【0027】

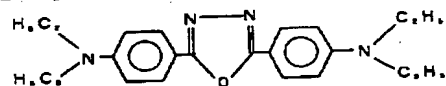
【化18】



30

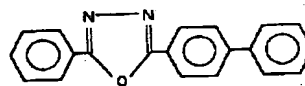
【0028】

【化19】



【0029】

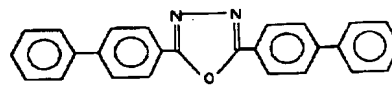
【化20】



40

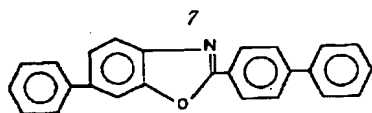
【0030】

【化21】



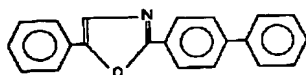
【0031】

【化22】



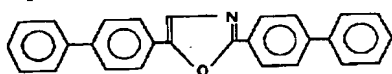
【0032】

【化23】



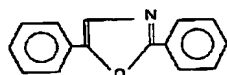
【0033】

【化24】



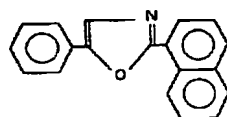
【0034】

【化25】



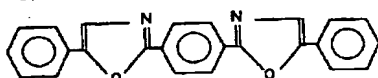
【0035】

【化26】



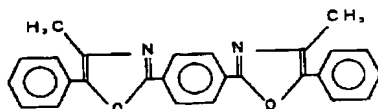
【0036】

【化27】



【0037】

【化28】



【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による有機EL素子においては、有機化合物からなり互いに積層されたEL層及び正孔輸送層が陰極及び陽極間に配された構成の有機EL素子において、正孔輸送層及び陽極間に、上記化学式1で示されるトリフェニルアミン誘導体からなる第2正孔輸送層が配されている。よって、第2正孔輸送層の耐熱性が優れているので、電流を流したときに発生する熱による正孔輸送層への影響を軽減できる。第2正孔輸送層の薄膜形成性が優れているので、陽極の凹凸に対してもよく被覆でき陽極縁部の鋭角部分が

8

陰極に接近することを防ぐ。第2正孔輸送層の導電率が高いので、正孔輸送層にかかる電圧が小さくなり発熱を抑制できる。このように、本発明によれば、有機EL素子において耐久性を向上させつつ低電圧にて効率良く高輝度で発光させることができる。

【0039】

【実施例】（実施例1）よく洗浄されたITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、第2正孔輸送層として上記化学式2で示されるMTDATAを真空中で加熱し、200Åの厚さに蒸着した。次に、MTDATA上に第1正孔輸送層として上記化学式4で示されるTPDを真空中で加熱し、300Åの厚さに蒸着した。次にTPD上に上記化学式16で示されるAlq₃をEL層として真空中で加熱し、500Åの厚さに蒸着した。次にEL層上に陰極としてマグネシウムとアルミニウムとを各々蒸着速度10Å/秒と1Å/秒との割合で真空中において1500Åの厚さに蒸着し、EL素子を作成した。

【0040】この様にして作成したEL素子を600時間の間、直流電圧を印加し10mA/cm²の一定電流密度で作動させると、初期出力輝度400cd/m²から経過出力輝度225cd/m²へと減衰したが、この間の電圧上昇は2ボルトしか上昇しなかった。これはかかるEL素子の高い駆動安定性を示している。

（比較例1）実施例1のMTDATAからなる第2正孔輸送層を形成しないで、他は実施例1と同様にしてのEL素子を組立てた。

【0041】このEL素子を約250時間10mA/cm²の一定電流密度において作動すると、発光箇所以外にリーク電流が流れ、発光がなくなるといふ素子の不安定性が確認された。

（実施例2）実施例1のAlq₃のEL層の代わりに上記化学式17で示されるTPB誘導体のEL層を用いて、他は実施例1と同様にしてEL素子を組立てた。

【0042】このEL素子を約175時間で50mA/cm²の一定電流密度において作動すると初期出力輝度80cd/m²から経過出力輝度10cd/m²へ減衰したが、初期からの電圧上昇は2ボルトしか上昇せず、この素子の高駆動安定性を示している。

（比較例2）実施例2のMTDATAからなる第2正孔輸送層を形成しないで、他は実施例2と同様にしてのEL素子を組立てた。

【0043】このEL素子を約10時間で27mA/cm²の一定電流密度において作動すると80cd/m²から1cd/m²に減衰し、素子が破壊した。

（比較例3）比較例2のTPB誘導体のEL層と陰極との間に電子輸送層として上記化学式18で示されるBu-PBDを300Åの厚さだけ更に真空蒸着して積層し、他は比較例2と同様にして、EL素子を組立てた。

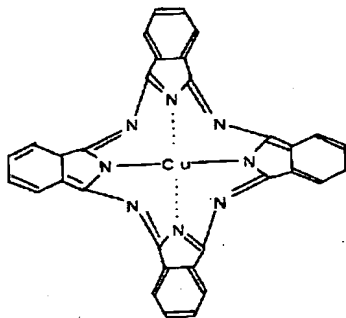
【0044】このEL素子は連続駆動させると短期間で破壊及び色相の変化をしてしまう。例えば、5mA/cm²の

一定電流密度において作動すると80cd/m²で発光するが3時間で破壊し、色相も青から白色へと変化する。

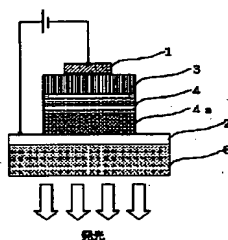
(比較例4) 実施例2のMTDATAからなる第2正孔輸送層の代わりに下記化学式29で示されるCu-Phからなる第2正孔輸送層を用いて、他は実施例2と同様にしてEL素子を組立てた。

【0045】

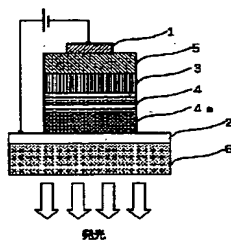
【化29】



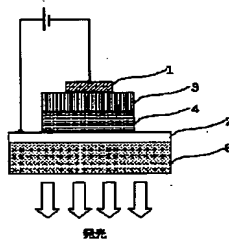
【図1】



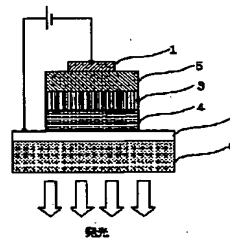
【図2】



【図3】



【図4】



このEL素子を約19時間で27mA/cm²の一定電流密度において作動すると、80cd/m²から0cd/m²まで減衰した。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による三層構造の有機EL素子を示す構造図である。

【図2】 本発明による四層構造の有機EL素子を示す構造図である。

【図3】 二層構造の有機EL素子を示す構造図である。

10 【図4】 三層構造の有機EL素子を示す構造図である。

【符号の説明】

- 1金属陰極
- 2透明陽極
- 3EL層
- 4第1正孔輸送層
- 4 a第2正孔輸送層
- 5電子輸送層
- 6ガラス基板

フロントページの続き

(72)発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.